Ueber

Orthoamidophenylpropiolsäure

und

Orthoamidoacetophenon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Friedrich Bloem

aus Düsseldorf.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554606_0085

Der experimentelle Theil nachstehender Abhandlung wurde im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München, zum Theil im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. **A. Baeyer**, von Anfang Januar bis Ende Juli 1882 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **A. Baeyer** für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien, so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Als im Jahre 1865 Kekulé das eigenartige Verhalten der aromatischen Körper durch seine epochemachende Hypothese erklärte, es liege ihnen allen ein Complex von sechs zu einem Ringe kettenartig mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen zu Grunde, wurde das Interesse für diese besondere Art der Atomverbindung, die ringförmig geschlossene, allseitig erweckt. Man forschte nach, ob nicht auch in anderen organischen Substanzen Atomringe vorhanden wären, und es gelang zunächst, in dem Furfurol und seinen Abkömmlingen einen solchen nachzuweisen. Nach und nach fand man noch manche andere geschlossene Atomverkettung auf; aber erst die Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, wie ungemein verbreitet die Atomringe sind, und dass einige von ihnen in gleicher Weise die charakteristische Grundlage für ganze Körperklassen bilden, wie es der Benzolkern für die aromatische Gruppe ist. Von besonderer Bedeutung sind von diesen Ringen solche, welche neben Kohlenstoff auch Stickstoff enthalten; so ist z. B. eine geschlossene Verbindung von fünf Atomen Kohlenstoff mit einem Atom Stickstoff der wesentliche Bestandtheil der grossen, wichtigen Körperklasse der Alkaloide.

Diese Erkenntniss verdanken wir zum grössten Theile Baeyer, der ja auch erklärte, wie ein Benzolkörper, das Mesitylen, aus den offenen Kohlenstoffketten der Aceton-

molekel entstehen kann. Seine neueren Forschungen zeigen, dass man auch stickstoffhaltige Ringe durch Zusammenschliessen offener Ketten zu bilden im Stande ist. Vor allem bemerkenswerth sind in dieser Hinsicht seine Untersuchungen über die Orthonitrophenylpropiolsäure, nicht nur deshalb, weil sie zu einer Indigosynthese führten, sondern wohl noch mehr durch die zahlreichen neuen Substanzen mit ringförmiger Anordnung der Atome, die durch sie bekannt wurden. Ich erinnere nur an die Isatogensäure, das Indoxyl, das Diisatogen, die Indoxanthinsäure.

Hatte das Studium der Orthonitrophenylpropiolsäure sich so fruchtbar erwiesen, so durfte man hoffen, dass auch das einer nahen Verwandten, der Orthoamidophenylpropiolsäure, anziehende Ergebnisse liefern würde. Dass diese Hoffnung in Erfüllung gegangen ist, mögen die Resultate vorliegender Untersuchung über die Amidosäure zeigen.

Die folgende Abhandlung zerfällt in zwei Abschnitte, von denen der erste die Säure selbst und ihre Ueberführung in Chinolinderivate behandelt, während sich der zweite mit einem Abkömmling der Säure, dem Orthoamidoacetophenon und der Bildung von Indigo aus diesem Körper beschäftigt.

I. Theil.

Theoretisches.

Wenn Körper der Chinolin- oder Indigogruppe aus aromatischen Orthoamidosäuren entstehen, so findet nach den bisherigen Untersuchungen dieser Vorgang in der Weise statt, dass sich das Carboxyl der Säure mit ihrer Amidogruppe unter Wasseraustritt verbindet. Die Fähigkeit, solche Ringe zu bilden, ist nicht allen Orthoamidosäuren eigen, da sie von der Beschaffenheit, insbesondere von der Länge, der kohlenstoffhaltigen Seitenkette abhängt. So gelingt es nicht, die Orthoamidobenzoësäure in ihr inneres Anhydrid überzuführen, während die Amidophenylessigsäure schon im Momente ihrer Entstehung aus der entsprechenden Nitrosäure, und die Amidophenylglyoxalsäure, sobald sie aus ihren Salzen entbunden wird, spontan in ein solches übergehen. Die Amidophenylpropionsäure zeigt das gleiche Verhalten wie ihr niederes Homolog, dagegen muss man sich ganz besonderer Mittel bedienen, um aus der Amidozimmtsäure den stickstoffhaltigen Ring herzustellen. Es scheint somit, als ob eine Kohlenstoffkette mit doppelten Bindungen, wie sie ja in der Amidozimmtsäure vorhanden ist, nicht die Beweglichkeit wie eine solche mit einfachen besitzt. Ist diese Vermuthung richtig, so muss eine Kette mit einer dreifachen Bindung der

Kohlenstoffatome fast starr und wohl nicht mehr fähig sein, auf eine benachbarte Gruppe einzuwirken. Eine solche dreifache Bindung ist nun in der Amidophenylpropiolsäure

$$C_6H_4(NH_2) - C \equiv C - COOH,$$

vorhanden, und in der That ergab die experimentelle Untersuchung, dass diese Säure nicht im Stande ist, in ihr inneres Anhydrid überzugehen.

In Folge der dreifachen Bindung hat aber die Amidopropiolsäure das Bestreben, andere Elemente aufzunehmen. Erwärmt man sie in wässriger Lösung mit den Halogenwasserstoffsäuren, so addirt sie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff; durch Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur lagert sich Wasser (ein Hydroxyl und ein Wasserstoffatom) an sie an. Hierdurch wird die dreifache Bindung aufgehoben, und in demselben Momente vereinigt sich auch der Kohlenstoff des Carboxyls mit dem Stickstoff der Amidogruppe, indem gleichzeitig Wasser austritt. Die resultirenden Körper müssen wir demnach als innere Anhydride von Halogen- oder Hydroxyamidozimmtsäuren ansehen; sie sind Derivate des inneren Anhydrids der Amidozimmtsäure, des Carbostyrils.

Diese Substanz erhielt schon im Jahre 1851 Chiozza[1]) als er Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium reduzirte, das Produkt mit Salzsäure ansäuerte und eindampfte. Baeyer[2]) und Jackson zeigten später, dass man sie auch durch Erhitzen der Acetylorthoamidozimmtsäure darstellen kann; dagegen erleidet die Amidozimmtsäure selbst, bei höherer Temperatur, eine tiefer gehende Zersetzung. Kocht man indess diese Säure längere Zeit mit Salzsäure,

1) Ann. Chem Pharm. 83, 117.
2) Ber. d. chem. Ges. XIII, 115.

so entsteht nach den Beobachtungen von Tiemann[1]) und Oppermann ebenfalls Carbostyril. — Durch Reduction geht es in Hydrocarbostyril über, einen Körper, der eine grosse Bedeutung erlangte, als Baeyer[2]) ihn im Jahre 1879 durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Dichlorchinolin überführte, aus dem er dann durch Reduction mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung Chinolin erhielt. Den Beziehungen des Carbostyrils zum Chinolin, die durch diese Untersuchungen Baeyers zu Tage traten, ist dann von P. Friedländer[3]) näher nachgeforscht worden, und er fand in Gemeinschaft mit Ostermaier und Weinberg, dass das Carbostyril nichts anderes ist als α-Oxychinolin. Aus der Amidozimmtsäure entsteht es nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2) - CH=CH - COOH = C_6H_4(N=C(OH)) - CH=CH + H_2O$$

Jene Körper, welche sich aus der Orthoamidophenylpropiolsäure durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren und von Schwefelsäure bilden, werden daher Derivate des α-Oxychinolins sein. Der experimentelle Theil wird für diese Anschauung weitere Beweise bringen.

Experimentelles.

Darstellung von Orthonitrophenylpropiolsäure.

Die Orthoamidophenylpropiolsäure erhält man, wie weiter unten gezeigt wird, durch Reduction von Orthonitrophenylpropiolsäure; diese muss von absoluter Reinheit sein, denn es gelingt nicht, unreine Amidopropiolsäure von fremden

1) Ber. d. chem. Ges. XIII, 2056.
2) ibidem XII, 459, 1320.
3) ibidem XIV, 1916. XV, 332, 1421, 2103.

Beimengungen zu befreien. — Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Nitropropiolsäure bildete käufliche Orthonitrozimmtsäure. Von der sie verunreinigenden Parasäure wurde sie nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg[1]), welches sich auf die verschieden grosse Löslichkeit der Aether gründet, getrennt und dann nach Baeyers[2]) Methode durch Bromiren im Bromdampf bei Lichtabschluss und nachfolgender Behandlung mit Natronlauge in Nitropropiolsäure übergeführt. Da diese noch geringe Mengen von Nitrozimmtsäuredibromid enthielt, so wurde sie vermittelst ihres Aethers, wie folgt, gereinigt. Die Säure wird in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol fein vertheilt, und ein rascher Strom trockenen Salzsäuregases bis zur Sättigung hindurch geleitet. Man giesst die Lösung, die sich bis zum Sieden erhitzt, in eine grosse Menge Wasser, welches den Aether zunächst als Oel abscheidet. Sobald er erstarrt ist, bringt man ihn auf ein Coulirtuch, befreit ihn von der nicht aetherificirten Säure durch Waschen mit kohlensaurem Natron und krystallisirt ihn alsdann mehrfach aus heissem Alkohol um. Da der Aether der Dibromorthonitrozimmtsäure ein Oel ist, so wird er bei dieser Operation vollständig entfernt. Um den Nitropropiolsäureaether zu verseifen, löst löst man ihn in Alkohol, fügt so lange alkoholisches Kali zu, bis Wasser die Flüssigkeit nicht mehr trübt, und darauf concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschuss. Alsbald krystallisirt die Nitropropiolsäure aus; durch Wasserzusatz wird der Rest derselben ausgefällt, die man nun auf dem Coulirtuch auswäscht, abpresst und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure trocknet.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 163, 125.
2) Ber. d. chem. Ges. XIII, 2258.

Darstellung der Amidophenylpropiolsäure.

Die Darstellung der Orthoamidophenylpropiolsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten dar, weil diese Säure ausserordentlich leicht veränderlich ist. Sucht man sie aus der Nitrophenylpropiolsäure mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln, z. B. mittelst Zinn und Salzsäure zu gewinnen, so erhält man eine ganze Reihe verschiedenartiger Produkte. Auch das von Claisen und Thompson[1]) angegebene, und von Tiemann und Oppermann[2]) bei der Herstellung von Amidosäuren der Zimmtgruppe mit Erfolg angewandte, Verfahren lässt hier im Stich, indem Natronlauge und Eisenvitriol gar keine, Barytwasser und Eisenvitriol nur etwas unveränderte Amidosäure liefern. Degegen geht die Reaction bei Anwendung von Eisenvitriol und Ammoniak glatt im gewünschten Sinne vor sich.

Ein Theil der Orthonitrophenylpropiolsäure wird in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, und nach und nach eine gesättigte Lösung von zehn Theilen Eisenvitriol hinzugefügt. Während dieser Operation wird durch Zusatz von Ammoniak die Lösung stets ammoniakalisch erhalten. Die Reduction vollzieht sich ziemlich rasch, ihr Ende erkennt man daran, dass der anfänglich rothbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Man lässt ihn sich absetzen, giesst die Flüssigkeit ab und presst aus dem Niederschlage im Tuche die noch in ihm haftende Lösung aus. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden filtrirt, und aus ihnen die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Ueberschuss gefällt. Die Amidopropiolsäure wird mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

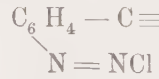
1) Ber. d chem. Ges. XII, 1946.
2) ibidem XIII, 2061.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_7NO_2$:
C 66,77	67,08 %.
H 4,69	4,35 %.

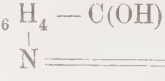
Aus 10 gr. Nitrosäure erhält man 6,3 gr. Amidosäure. Die Waschwasser verarbeitet man zweckmässig auf Chlorcarbostyril (siehe unten).

Verfährt man bei der Fällung der Säure nicht wie angegeben, sondern setzt man auf einmal Salzsäure in grossem Ueberschuss zu, so scheiden sich erst nach einiger Zeit farblose Nadeln aus, welche nicht Amidosäure, sondern Oxycarbostyril sind.

Anmerkung: Nachdem die vorstehende Darstellungsweise der Amidopropiolsäure veröffentlicht war[1]), hat V. v. Richter[2]) angegeben, man erhielte bei ihr meist Oxycarbostyril und nicht die Amidosäure. Besser wäre es, zuerst zu der Eisenvitriollösung Ammoniak im Ueberschuss zuzusetzen und dann die ammoniakalische Lösung der Nitropropiolsäure einzutragen. — Ich habe nach der oben beschriebenen Methode stets reine Amidosäure erhalten, will indess nicht bestreiten, dass die Modification V. v. Richter's zweckmässig ist. — Zugleich sei hier auf die interessante, von v. Richter gefundene, Ueberführung der Amidopropiolsäure in Cinnolinverbindungen aufmerksam gemacht. So entsteht z. B. aus dem Diazochlorid:



die Cinnolinoxycarbonsäure:



1) Ber. d. chem. Ges. XV, 2147.
2) ibidem XVI, 677.

Orthoamidophenylpropiolsäure.

Die Orthoamidophenylpropiolsäure krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die in feiner Vertheilung weiss, in compacteren Mengen schwach gelb erscheinen. Sie ist in Wasser, Chloroform Ligroin, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol. Leicht wird sie von heissem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten fällt sie indess nicht aus, ebenso nicht durch Zusatz von Wasser. Erst beim Verdunsten des Alkohols scheidet sie sich verharzt und stark roth gefärbt ab. — Sie löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig; Wasser fällt sie aus diesen Lösungen nicht. Erhitzt man die Säure rasch, so zersetzt sie sich zwischen 128° und 130°, steigert man die Temperatur langsam, so findet schon bei 123° Zersetzung statt. Es hinterbleibt ein roth gefärbtes Harz, aus dem Säuren Orthoamidophenylacetylen in geringer Menge ausziehen. — Schon durch Kochen mit Wasser wird die Amidopropiolsäure rasch zerstört, es entwickelt sich Kohlensäure und mit den Wasserdämpfen geht ein stechend riechendes Oel über, das in der Hauptsache Orthoamidoacetophenon ist (siehe unten). Folgende Farbenreaction ist charakteristisch für die Orthoamidophenylpropiolsäure; kocht man sie kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure zu, so erhält die Flüssigkeit eine prachtvolle an das Fuchsin erinnernde rothe Farbe, die bei einem Ueberschuss von Salzsäure verschwindet, durch Zusatz von Alkalien aber wieder hervorgerufen wird.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz der Amidosäure sind in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Chlorbaryum und Kupferacetat keine Fällung; mit Silbernitrat bildet sie das hellgelbe, in Wasser fast unlösliche Silbersalz. Durch

Einwirkung von Licht und Luft wird seine Farbe dunkler, beim Erhitzen verpufft es schwach. Es hat die Formel:

$$C_9 H_6 NO_2 Ag.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	40,06	40,3.

Zur Darstellung des Aethylaethers der Amidosäure vertheilt man sie in dem zehnfachen Gewicht Alkohol und leitet unter guter Abkühlung Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die Lösung enthält nunmehr die Salzsäureverbindung des Aethylaethers, welche beim Verdunsten des Alkohols in schwach gelblich gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Um zu dem Aethylaether selbst zu gelangen, versetzt man die Lösung mit kohlensaurem Natron, welches den Aether als Oel abscheidet, das sofort krystallinisch erstarrt; den Rest fällt man durch Verdünnen mit Wasser. Aus kaltem Alkohol umkrystallisirt bildet der Amidopropiolsäureaether gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 55° zu einer trüben Masse zusammenschmelzen.

Die Amidopropiolsäure zeigt nur schwach basische Eigenschaften, ihre Verbindungen mit den Säuren sind sehr unbeständig. Das Hydrochlorat erhält man, wenn man die Amidosäure in concentrirter Salzsäure löst, und die Lösung an der Luft einige Zeit stehen lässt; es scheidet sich dann das salzsaure Salz in glänzenden, kleinen, kurzen, dicken Prismen ab. Es zersetzt sich leicht; an der Luft zerfällt es langsam, in Berührung mit Wasser sofort in seine Componenten. In Alkohol löst es sich auf, beim Verdunsten desselben scheidet sich Chlorcarbostyril (siehe unten) ab; diese Umwandlung des salzsauren Salzes der Amidosäure in Chlorcarbostyril geht momentan vor sich bei einer Temperatur von 105°.

γ-Chlorcarbostyril [α, γ-Oxychlorchinolin].

Kocht man die Lösung von Orthoamidophenylpropiolsäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in flockig zusammengeballten, farblosen Nadeln ein Körper von der Zusammensetzung eines Chlorcarbostyrils ab. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt liefert er bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für C_9H_6NOCl:
C	59,90	60,18 %.
H	3,55	3,39 %.
Cl	19,47	19,76 %.

Seine Bildung aus der Amidopropiolsäure geht vor sich nach der Gleichung:

$$C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6NOCl + H_2O;$$

es findet also gleichzeitig eine Wasserabschaltung und eine Addition von Salzsäure statt. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Chlorcarbostyril in seidenglänzenden Nadeln, welche scharf bei 246° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schwer löslich. In verdünntem Ammoniak löst es sich nicht, dahingegen in Natronlauge, wird aber schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt. — Aus einer weiter unten stehenden Untersuchung geht hervor, dass der Körper in der That ein Carbostyrilderivat ist, in dem das Chlor zum Stickstoff in der Parastellung steht, und dass er somit als γ-Chlorcarbostyril zu bezeichnen ist.

In Analogie mit der Darstellung des Chlorcarbostyrils erhält man aus der Amidopropiolsäure durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ-Bromcarbostyril. (Br.: Gef. 35,5 %, Ber. 35,64 %.) Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen bei 266° schmelzenden Nadeln; es sublimirt unzersetzt. Endlich wurde aus der Amidosäure

vermittelst verdünnter Jodwasserstoffsäure γ-Jodcarbostyril dargestellt; es schmilzt bei 276° und sublimirt ebenfalls unzersetzt.

α, γ-Dichlorchinolin.

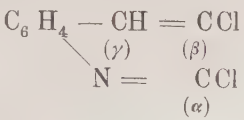
An der Hand von P. Friedländers Untersuchung über das Carbostyril vermögen wir die Zusammensetzung von Carbostyrilderivaten aufzuklären, indem wir sie in Chinolinkörper von bekannter Constitution verwandeln. — War das aus Amidopropiolsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Produkt wirklich ein Chlorcarbostyril, so musste es mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Dichlorchinolin liefern, gerade so wie Carbostyril durch dieses Reagens in Monochlorchinolin übergeht. In der That erhält man auf diesem Wege aus dem oben beschriebenen γ-Chlorcarbostyril ein Dichlorchinolin.

γ-Chlorcarbostyril wird mit dem siebenfachen Gewicht Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Gemenge mit Phosphoroxychlorid angefeuchtet und einige Stunden auf 135°—140° erhitzt. Das Produkt trägt man in Eiswasser ein, neutralisirt die Flüssigkeit und treibt nun mit Wasserdämpfen einen schon im Kühler erstarrenden Körper ab. Zur Reinigung wurde er mehrfach aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Er hat die Zusammensetzung eines Dichlorchinolins.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_5NCl_2$:
C	54,22	54,54 %.
H	2,70	2,53 %.
Cl	36,02	35,86 %.

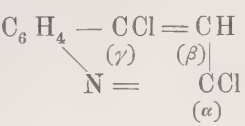
Dieses Dichlorchinolin riecht schwach, heisse Wasserdämpfe, die mit ihm gesättigt sind, besitzen dagegen einen starken, stechenden Geruch, der in geringem Grade an den des Chinolins erinnert. Das Dichlorchinolin ist in kaltem

und heissem Wasser fast unlöslich, leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Es schmilzt in reinem Zustande bei 67°; es ist daher verschieden von dem von Baeyer[1]) aus dem Hydrocarbostyril dargestellten Dichlorchinolin, welches bei 104° schmilzt. Letzteres ist nun wahrscheinlich ein α, β-Dichlorchinolin von der Formel:



Nach den Versuchen von Baeyer und Jackson[1]) geht nämlich das aus der Orthonitrophenylvaleriansäure erhaltene β-Aethylhydrocarbostyril beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid nicht wie das Hydrocarbostyril in einen zweifach gechlorten Körper über, sondern in ein Monochloraethylchinolin. Sie folgern daraus, dass in ihrem Dichlorchinolin „das zweite Chlor an der Stelle befindlich ist, wo im Aethylchinolin das Aethyl steht", dass es daher als α, β-Dichlorchinolin anzusehen ist.

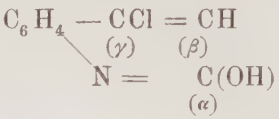
Legen wir diese Anschauung zu Grunde, so ist das aus dem Chlorcarbostyril erhaltene Dichlorchinolin ein α, γ-Derivat von der Formel:



Denn das eine Chlor muss ja an den α-Kohlenstoff treten, weil mit ihm, der Entstehung aus der Amidosäure zufolge, der Sauerstoff verbunden war, und das zweite kann nicht mit dem β-Kohlenstoff verbunden sein, weil dieses Dichlorchinolin von dem Baeyer'schen α, β-Dichlorchinolin verschieden ist.

1) Ber. d. chem. Ges. XIII, 115.

Dem aus der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyril muss folgerichtig die Formel:



zukommen, es ist ein γ-Chlorcarbostyril oder, was dasselbe ist, ein α-, γ-Oxychlorchinolin. — Die Anlagerung der Salzsäure an die Amidopropiolsäure hat also in der Weise statt, dass das Chloratom an den Kohlenstoff der Seitenkette tritt, welcher mit dem Benzolkern direkt verbunden ist. — In derselben Weise werden sich Bromwasserstoff und Jodwasserstoff anlagern.

γ-Ocycarbostyril [α, γ-Dioxychinolin].

Bei meinen Versuchen, aus der Orthoamidophenylpropiolsäure ihr inneres Anhydrid darzustellen, ein „Dehydrocarbostyril", welchem die Formel:

zukommen musste, wurde die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Amidosäure näher studirt. Zu einem Dehydrocarbostyril bin ich hierbei nicht gelangt, dagegen erhielt ich einen Körper, der um ein Wassermolekel reicher war, ein Oxycarbostyril. Zu seiner Darstellung löst man feingepulverte, trockne Amidosäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erwärmt die Lösung auf 145°, erhält sie fünf Minuten lang bei dieser Temperatur, kühlt sie ab und fügt das doppelte Volumen Wasser auf einmal hinzu. Aus dem erkaltenden Gemenge scheidet sich in farblosen Nadeln Oxycarbostyril aus. Nachdem die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, verdünnt man mit Wasser, filtrirt ab und wäscht zuerst mit kaltem und darauf

mit siedendem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird das Oxycarbostyril mehrfach in kohlensaurem Natron gelöst und durch Essigsäure ausgefällt. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_7NO_2$:
H	4,46	4,35 %.
C	66,69	67,08 %.

Es ist isomer mit Amidopropiolsäure, aber vollständig verschieden in seinen Eigenschaften. Während die Amidosäure sich schon bei 128° stürmisch zersetzt, schmilzt das Oxycarbostyril noch nicht bei 320° und sublimirt höher erhitzt fast unzersetzt. Es ist in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, selbst in siedendem Alkohol löst es sich kaum, leicht jedoch in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder ausgefällt. Es löst sich ferner in kohlensaurem Natron, jedoch nicht in essigsaurem Natron Seine Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen an der Luft blau. — Sein Silbersalz ist weiss und verpufft nicht beim Erhitzen. Zur Darstellung desselben kocht man Oxycarbostyril mit der 250fachen Menge Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt und versetzt die erkaltete und dann filtrirte Lösung mit Silbernitrat. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab. Es hat die Formel:

$$C_9H_6NO_2Ag.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Ag	40,14	40,3 %.

Es war wichtig, festzustellen, ob die zweite Hydroxylgruppe des Oxycarbostyrils an derselben Stelle im Pyridinkern steht wie das Chlor im γ-Chlorcarbostyril. Zu dem Zwecke wurde das Oxycarbostyril in gleicher Weise wie das

Chlorcarbostyril mit Phosphorpentachlorid behandelt. — Wiederum entstand ein Dichlorchinolin, welches mit dem aus γ-Chlorcarbostyril dargestellten identisch ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67°. Die Analyse ergab: Cl = 36,04 %, berechnet: Cl = 35,86 %; es ist α-, γ-Dichlorchinolin. Das Oxycarbostyril enthält daher die zweite Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff und ist als γ-Oxycarbostyril oder als α, γ-Oxychinolin zu bezeichnen. Die Wasseranlagerung an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome vollzieht sich demnach so, dass die Hydroxylgruppe an das mit dem Benzolkern direkt verbundene Kohlenstoffatom tritt. Folgende Gleichung mag den Vorgang verdeutlichen:

Das γ-Oxycarbostyril entsteht ferner bei der Reduction der Orthonitropropiolsäure mittelst Barythydrat und Eisenvitriol. Dann bildet es sich noch auf die Seite 12 dieser Abhandlung angegebene Weise.

Ganz verschieden von dem γ-Oxycarbostyril ist das von Friedländer und Ostermaier[1]) bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure erhaltene Oxycarbostyril, denn dieses schmilzt schon bei 190°,5 und liefert mit Phosphorpentachlorid ein wenig Monochlorchinolin.

γ-Oxycarbostyrilsulfosäure.

Erhitzt man Amidopropiolsäure mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 200°—220°, so scheidet Wasser aus der erkalteten Lösung eine Oxycarbostyrilsulfosäure ab von der Formel:

$$C_9H_7NO_5S.$$

1) Ber. d. chem. Ges. XIV, 1916.

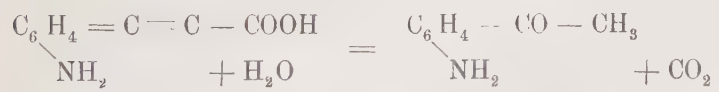
	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_7NO_5S$:
C	44,52	44,81 %.
H	3,24	2,91 %.
S	13,60	13,28 %.

Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich. — Ihr Barytsalz und ihr Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

II. Theil.

Theoretisches.

Wir sahen, in welcher Weise sich Wasser an die Orthoamidophenylpropiolsäure anlagert bei Einwirkung von Schwefelsäure. Auf ganz andere Art vereinigt es sich mit den dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen, wenn man die Amidosäure mit Wasser kocht. Dann tritt das Sauerstoffatom an den mit dem Benzolkern direkt verbundenen Kohlenstoff, und die beiden Wasserstoffatome lagern sich an den benachbarten Kohlenstoff der Seitenkette an. Zu gleicher Zeit wird Kohlensäure abgespalten, und es entsteht Orthoamidoacetophenon:



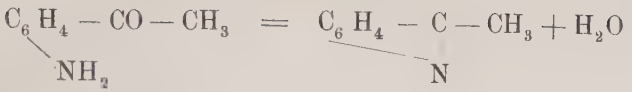
Es ist dieser Vorgang insofern höchst merkwürdig, als sowohl die Ortho- wie auch die Paranitropropiolsäure durch Einwirkung von Wasser in der Wärme in Nitrophenylacetylen und Kohlensäure zerfallen und durchaus kein Nitroacetophenon bilden.

Indess geht die Orthoamidopropiolsäure keineswegs quantitativ in Amidoacetophenon über; sie verharzt zum grössten Theile beim Kochen mit Wasser, und die Ausbeute an Phenon ist eine sehr geringe. Die von Friedel und Balsohn[1]) gefundene Darstellung von Acetophenon durch Erhitzen von Phenylacetylen mit Schwefelsäure zeigte mir den Weg zu einem günstigeren Verfahren zur Herstellung von Orthoamidoacetophenon. Zunächst versuchte ich, das Orthonitrophenylacetylen in Orthonitroacetophenon überzuführen, erhielt aber keine günstigen Resultate; offenbar tritt bei Gegenwart von Schwefelsäure die Orthonitrogruppe mit der Seitenkette in Wechselwirkung und verhindert die Bildung des Phenons. Steht aber die Nitrogruppe in der Parastellung, so stört sie die Wasseranlagerung an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome nicht, und man kann daher aus dem Paranitrophenylacetylen vermittelst Schwefelsäure das Paranitroacetophenon darstellen. Das war ja auch vorauszusehen, da Drewsen[2]) diesen Körper durch Erwärmen der Paranitropropiolsäure mit Schwefelsäure schon früher erhalten hatte.

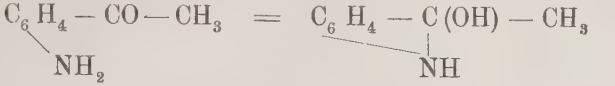
Diese Versuche wiesen darauf hin, dass es zweckmässig sei, die Nitrogruppe des Orthonitrophenylacetylens zunächst in die Amidogruppe umzuwandeln, und dann erst die Schwefelsäure einwirken zu lassen, und in der That erhält man so aus dem Orthoamidophenylacetylen eine reichliche Ausbeute von Orthoamidoacetophenon.

Die Constitution dieses Körpers liess erwarten, dass er unter Wasseraustritt einen stickstoffhaltigen Ring bilden würde, indem sich die Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Ketonsauerstoff vereinigten:

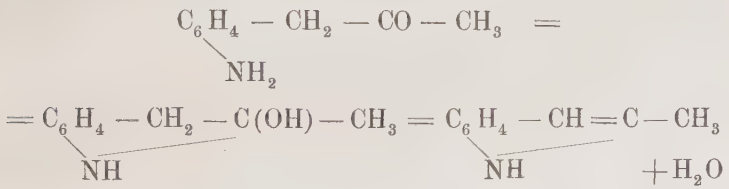
1) Ber. d. chem. Ges. XIII, 2259.
2) Annalen 212, 159.



Oder es konnte in ihm eine Umlagerung stattfinden, wie sie durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Ein ähnlicher Vorgang geht ja nach der Annahme von Baeyer und Jackson[1]) im ersten Stadium des Ueberganges von Orthoamidobenzylmethylketon in Methylketol vor sich:



Es ist indess nicht gelungen, eine Ringschliessung solcher Art herbeizuführen. Hingegen vermag man durch besondre Mittel, den Kohlenstoff der CH_3-Gruppe mit dem Stickstoff in Verbindung zu bringen, und erhält auf diese Weise Körper der Indigogruppe.

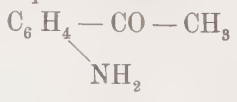
Die erste Synthese einer Substanz dieser Gruppe führten Baeyer und Emmerling[2]) 1869 aus; sie stellten das Indol dar, indem sie Nitrozimmtsäure mit Kalihydrat und Eisenfeilspähnen erhitzten. Im folgenden Jahre theilten Emmerling und Engler[3]) mit, dass Indigo gebildet würde, wenn man Nitroacetophenon zunächst allein und dann mit Zinkstaub und Natronkalk höheren Temperaturen

1) Ber. d. chem. Ges. XIV, 882.
2) ibidem II, 679.
3) ibidem III, 886.

aussetzt. Wichelhaus[1]) machte 1876 ihre Versuche nach, konnte aber nicht einmal zu Spuren von Indigo gelangen, und jüngst hat Gevekoth[2]) gezeigt, dass reines Orthonitroacetophenon bei der Reduction keinen Indigo liefert. Somit muss die Synthese der oben genannten Autoren auf einem Irrthum beruhen.

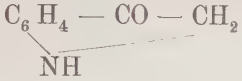
Ein sicherer Einblick in die Constitution der Indigokörper wurde erst gewonnen, als Baeyer[3]) 1878 das Oxindol durch Reduction der Orthonitrophenylessigsäure darstellte. Bald darauf gelang es demselben Forscher[4]) das Oxindol in Isatin umzuwandeln. Da er nun schon 1870 das Isatin[5]) in Indigo übergeführt hatte, so war das Problem der Indigosynthese gelöst. Im Laufe der folgenden Jahre lehrte[6]) er dann eine ganze Reihe von Darstellungs- und Bildungsweisen des Farbstoffes und seiner Verwandten kennen und klärte dadurch die Art der Atombindung in diesen Körpern mehr und mehr auf.

Die leitende Idee seiner Arbeiten auf diesem Gebiet hat Baeyer[7]) schon 1869 ungefähr mit folgenden Worten dargelegt: „Wenn man einen Indigokörper auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide mit einander verbinden.“ — Die ersten hier geforderten Bedingungen sind nun bei dem Orthoamidoacetophenon



1) Ber. d. chem. Ges. IX, 1106.
2) Annalen. 221, 330.
3) Ber. d. chem. Ges. XI, 582.
4) ibidem XI, 1228.
5) ibidem III, 514.
6) ibidem XIII, 2254; XIV, 1741; XV, 50, 775; XV. 2286; XVI, 13, 2188.
7) ibidem II, 679.

vollkommen erfüllt, nur liegt die Schwierigkeit hier vor, die Ringschliessung herbeizuführen. Als dies durch Oxydation nicht gelang, wurde folgender Plan entworfen: Das Amidoacetophenon muss in der Weise bromirt werden, dass das Brom in die CH_3-Gruppe tritt. Sodann muss zwischen den Gruppen CH_2Br und NH_2 vermittelst Alkalien Bromwasserstoff abgespalten werden, wodurch ein Körper von der Formel:



entstehen wird, der durch Oxydation in Indigo übergeführt werden kann.

Die nach dieser Idee ausgeführten Versuche sind von Erfolg gewesen; in der That kann man Indigo aus Orthoamidoacetophenon bilden. Wenn auch die Reactionen nicht scharf nach den angegebenen Formeln vor sich gingen, so kann doch nicht bezweifelt werden, dass ihr Verlauf im Wesen mit dem projectirten übereinstimmte.

Experimentelles.

Darstellung von Orthoamidoacetophenon aus Orthoamidophenylpropiolsäure.

Ein Theil Amidopropiolsäure wird in hundert Theilen Wasser suspendirt, und ein rascher Strom gespannter Wasserdämpfe durchgeleitet. Es geht ein stechend riechendes Oel über, welches man dem Destillat durch Aether entzieht. Das so dargestellte Amidoacetophenon enthält stets eine geringe Menge von Amidophenylacetylen; um es von diesem zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gut

durch Hierbei geht das Amidophenylacetylen seine Kupferverbindung ein; der Alkohol wird sodann verjagt, und das Amidoacetophenon mit Aether extrahirt. Vermittelst Essigsäureanhydrid wurde es in seine Acetylverbindung übergeführt, welche gereinigt bei 76° schmilzt und, wie die Analyse zeigte, die Formel hat:

$$C_6H_4 - CO - CH_3$$
$$\diagdown NH(C_2H_3O)$$

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:
C	67,48	67,79 %.
H	6,39	6,21 %.

Die Ausbeute an Amidoacetophenon ist, wie schon erwähnt, sehr gering.

Darstellung von Orthoamidoacetophenon aus Orthoamidophenylacetylen.

Das Orthoamidophenylacetylen ist von Baeyer[1]) aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten, und von ihm in Gemeinschaft mit Landsberg[2]) etwas näher untersucht worden. Zu seiner Darstellung verfährt man der von beiden Forschern angegebenen Methode gemäss am Besten folgendermassen:

20 gr gepulvertes Orthonitrophenylacetylen bringt man mit 60 gr Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser in einem Kolben zusammen und schüttelt unter zeitweiligem Abkühlen, welches die Temperatur nicht über 40° steigen lässt, so lange, bis die festen Theile verschwunden sind, und sich alles in Oel verwandelt hat. Dann bringt man die Masse in einen grösseren Kolben und destillirt mit Wasserdämpfen. Das übergehende Oel wird dem Destillat durch

1) Berichte der chem. Ges. XIII, 2259.
2) ibidem XV, 60.

Aether entzogen, die aetherische Lösung mit Pottasche getrocknet, und der Aether abdestillirt.

Zur Darstellung von Orthoamidoacetophenon trägt man 50 gr Amidophenylacetylen mittelst eines Tropftrichters langsam unter stetem Umrühren in ein kaltes Gemenge ein von 200 ccm Wasser und 600 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure. Anfangs scheidet sich das schwefelsaure Salz aus, das sich jedoch nach und nach löst, wobei die Flüssigkeit sich braun färbt. Ist Alles eingetragen, so lässt man sie noch eine halbe Stunde stehen, nach welcher Zeit alles Acetylen in Acetophenon verwandelt ist; man kann sich davon überzeugen, indem man eine Probe herausnimmt, mit Natronlauge neutralisirt, mit Aether ausschüttelt, und die aetherische Lösung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung versetzt, wodurch bei Anwesenheit von Acetylen ein gelber Niederschlag, die Kupferverbindung, entsteht. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man auf Eis und neutralisirt durch Eintragen von fester, krystallisirter Soda, wovon man auf obige Menge etwa 3 Kilo braucht. Nach vollendeter Neutralisation bringt man die Flüssigkeit in einen grossen Kolben und destillirt mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, mit Aether ausgeschüttelt, und darauf der Aether getrocknet und abdestillirt. Man erhält auf diese Weise aus dem Amidophenylacetylen etwa 60% der theoretischen Ausbeute an Amidoacetophenon.

Einige Zeit, nachdem diese Art der Darstellung gefunden war, erhielt H. Gevekoth[1]) im Laboratorium von E. Fischer in Erlangen Orthoamidoacetophenon auf eine ganz andere Weise. Durch Einwirkung von Orthonitrobenzoylchlorid auf Natracetessigaether stellte er Orthonitrobenzoylessigaether dar, welchen er durch Kochen mit verdünnter

1) Ber. d. chem. Ges. XV, 2084.

Schwefelsäure in Orthonitroacetophenon überführte. Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure gelangte er von diesem zu dem Orthoamidoacetophenon, welches sich mit dem aus Amidophenylacetylen dargestellten vollkommen identisch erwies.

Das Orthoamidoacetophenon ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel von basischen Eigenschaften, welche indess, wohl in Folge der sauren Gruppe ($COCH_3$), nicht so stark sind, wie die des Amidoacetylens. — Während dieses an der Luft rasch verharzt und schon bei einer Temperatur von 105° sich plötzlich unter starker Wärmeentwickelung zersetzt, ist das Orthoamidoacetophenon an der Luft beständig und kann unzersetzt destillirt werden; der grösste Theil geht hierbei zwischen 242° und 252° über. In der Verdünnung riecht es süsslich, concentrirt stechend, sein Geruch haftet ungemein lange an der Haut.

Das schwefelsaure und das salzsaure Salz krystallisiren aus Wasser in farblosen Prismen, beide sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das salzsaure Salz hat die Formel: C_8H_9NO, HCl.

	Gefunden:	Berechnet:
C	55,87	55,97 %.
H	5,96	5,83 %.

Es zersetzt sich bei 168° unter Gasentwickelung; ein in seine wässerige Lösung eingetauchter Fichtenspahn, den man zuvor mit Salzsäure befeuchtete, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Mit Platinchlorid bildet es ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Die Analyse ergab die Formel:

$$[C_8H_9NO, HCl]_2\ PtCl_4.$$

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	28,83	28,87 %.

Acetylorthoamidoacetophenon.

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Amidoacetophenons lässt man es mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid stehen und giesst dann in Wasser. Die Verbindung scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu Nadeln; man setzt nun kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss zu, lässt eine Zeit lang stehen und filtrirt. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Menge der Acetylverbindung. Aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

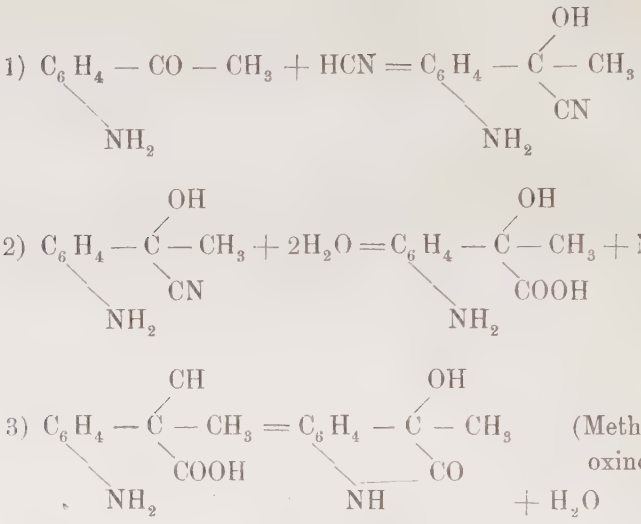
	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$:
C	67,51	67,79 %.
H	6,51	6,21 %.

Das Acetylorthoamidoacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 76° schmelzen; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heissem; beim Erkalten scheidet es sich zuerst ölig ab, wird aber bald darauf krystallinisch. Aus der vollständig erkalteten und filtrirten wässrigen Lösung krystallisirt bei längerem Stehen die Acetylverbindung in zolllangen, vierseitigen Prismen. Concentrirte Schwefelsäure, sowie Kali- und Natronlauge spalten bei längerer Einwirkung die Acetylgruppe ab.

Die von A. Spiegel[1]) zuerst beobachtete Eigenschaft des Acetophenons, Blausäure im status nascendi zu addiren, theilt sein Orthoamidoderivat nicht. Es ist auf keine Weise gelungen, das Cyanhydrin des letzteren zu erhalten. So

1) Ber. d. chem. Ges. XIV, 235.

musste die geplante Synthese eines Methyldioxindols, welche nach folgenden Gleichungen verlaufen sollte, aufgegeben werden:



Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Orthoamidoacetophenons mit cyansaurem Kali und erwärmt gelinde, so scheidet sich alsbald ein weisser, krystallinischer Körper aus, der seiner Entstehungsweise nach vielleicht ein zusammengesetzter Harnstoff ist. Er zersetzt sich bei 180°, erhitzt man weiter, so schmilzt die Masse bei 222° zu einer rothen Flüssigkeit. Er ist unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol; leicht löst er sich bei gelindem Erwärmen in verdünnter Salzsäure. Kocht man ihn mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich auf, beim Erkalten scheidet sich ein voluminöses Natronsalz ab. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Chlorbaryum ein schwer lösliches Barytsalz. Dasselbe wurde mit der erforderlichen Menge

verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Flüssigkeit vom Barytsulfat abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es scheidet sich dann in Nadeln eine Säure aus, welche noch schwach basische Eigenschaften besitzt. Ihr Geschmack erinnert lebhaft an den des Chinins, nur haftet er nicht so lange; ihre salzsaure Lösung fluorescirt prachtvoll blau. Ihr Barytsalz ist schwer löslich, ihr Natronsalz leicht löslich in Wasser, dagegen fast unlöslich in verdünnter kalter Natronlauge.

Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon.

Der erste nach dem angegebenen Plane[1]) ausgeführte Versuch hatte ein günstiges Resultat. Als Ausgangsmaterial diente die Acetylverbindung des Amidoacetophenons, da die freie Amidogruppe der nicht acetylirten Base von dem Brom angegriffen worden wäre. Die Bromirung geschah nach der von Hunnius[2]) zur Darstellung von Bromacetophenon $C_6H_4COCH_2Br$ angegebenen Methode. Zu einer Lösung von Orthoamidoacetophenon (1 Molekül) in Schwefelkohlenstoff, durch welche zur Entfernung des etwa gebildeten Bromwasserstoffs ein Strom trockner Kohlensäure geleitet wurde, liess ich unter gutem Umschütteln Brom (2 Atome) zutröpfeln. Es schied sich alsbald ein gelber, krystallinischer, bromhaltiger Körper ab; eine Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Nachdem alles Brom zugesetzt war, liess ich kurze Zeit stehen, goss den Schwefelkohlenstoff ab, presste den Niederschlag zwischen Fliesspapier aus und erwärmte ihn dann gelinde mit ganz concentrirter Salzsäure. Es entstand eine gelbe Lösung, die alsbald farblos wurde, zugleich war eine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken. Zum Zwecke, die Acetyl-

1) Seite 25 dieser Abhandlung.
2) Ber. d. chem. Ges. X, 2006.

gruppe abzuspalten, kochte ich nun einige Zeit die salzsaure Lösung und setzte dann Wasser hinzu, welches einen farblosen, krystallinischen Körper abscheidet. Dann wurde so lange Natronlauge zugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, und gelinde erwärmt; nach kurzer Zeit trat Lösung mit gelbrother Färbung ein. Nun wurde abgekühlt und mit Luft gut durchgeschüttelt, worauf sich Indigo in nicht gerade reichlicher Menge abschied. Er wurde mit Chloroform extrahirt und als vollkommen identisch mit dem natürlichen Indigo erfunden.

Es zeigte sich bei der Wiederholung des Versuches, dass die Menge des gebildeten Indigo sehr wechselnd ausfällt, ohne dass der Grund genau anzugeben wäre. Zuweilen wurde ausschliesslich Bromindigo erhalten. Die Trockenheit der bei der Bromirung angewandten Substanzen, die Reinheit des Broms, die Concentration der Salzsäure scheinen hier eine wichtige Rolle zu spielen. Aber obschon alles dies genau beobachtet wurde, gelang es nicht, einheitliche Körper zu erhalten, deren Analyse Aufschluss über ihre Constitution gegeben hätte. Es wurden daher Versuche gemacht, das Acetylorthoamidoacetophenon in anderen Lösungsmitteln, sowie auch ohne solche, zu bromiren.

Bromirung in wässriger Lösung. (Acetylorthoamidoacetobromphenon.)

Acetylamidoacetophenon wird in Wasser von $40^0 — 50^0$ Wärme gelöst, und so lange Bromwasser hinzugefügt, bis die gelbe Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Es scheidet sich in vollkommen farblosen Nadeln ein Körper ab, der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht vollkommen rein erhalten wird. Die Analyse ergab, dass er ein Acetylamidoacetophenon ist, in welchem ein Wasserstoff durch Brom ersetzt ist.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2NBr$:
C	46,52	46,87 %.
H	4,1	3,91 %.
Br	31,13	31,25 %.

Er ist ziemlich leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt er bei 160° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit. — Derselbe Körper entsteht, wenn man das Amidoacetophenon in Eisessig gelöst bromirt.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Brom sich im Benzolkern oder in einer Seitenkette befindet, wurde der Körper oxydirt. Zu dem Zwecke wird er in ganz verdünnte Natronlauge eingetragen, welche man gelinde erwärmt; zu ihr fügt man nach und nach eine Lösung von übermangansaurem Kali, bis die grüne Farbe derselben stehen bleibt, die man dann durch einige Tropfen Alkohol zerstört. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Braunstein ab und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein, aus der nun verdünnte Schwefelsäure eine organische Säure fällt, welche sich als identisch mit der von Jackson[1]) durch Einwirkung von Bromwasser auf Acetylorthoamidobenzoësäure erhaltenen Acetylorthoamidomonobrombenzoësäure erwies. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212° (Jackson 214°—215°).

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8BrNO_3$:
Br	31,62	31,01 %.

Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Acetylamidoacetophenon tritt mithin das Brom in den Benzolkern, und der entstehende Körper ist als Acetylorthoamidoacetobromphenon zu bezeichnen. Im Einklang mit dieser Constitution steht die Thatsache, dass er durch Alkalien nicht in Indigo übergeführt werden kann.

1) Ber. d. chem. Ges. XIV, 886.

Bromirung in Schwefelsäure.

Acetylamidoacetophenon (1 Molekel) wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und Brom (2 Molekel) hinzutropfen gelassen; durch energisches Schütteln wird es möglichst gleichmässig in der Säure vertheilt. Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff ein, welchen man durch Bewegen der Flüssigkeit und mit Hilfe eines trockenen Luftstromes möglichst entfernt. Sobald die Hauptentwicklung von Bromwasserstoff aufhört, giesst man in viel Wasser, worauf sich ein weisser krystallinischer Körper abscheidet. Er wird abfiltrirt, mit Wasser, dem man etwas schweflige Säure zusetzt, ausgewaschen und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Erwärmt man ihn mit verdünnter Natronlauge einige Zeit auf 50°, so entsteht eine gelbe Lösung, welche an der Luft ein Gemenge von Bromindigo und Indigo abscheidet. —

Obschon man bei dieser Art zu bromiren stets sicher zu Indigo oder Bromindigo gelangt, musste sie doch aufgegeben werden, da es auch hier nicht möglich war, einheitliche Substanzen zu isoliren.

Bromirung in Chloroform.

Die Lösung des Acetylamidoacetophenons in Chloroform wird mit Brom, das gleichfalls in Chloroform gelöst ist, versetzt. Aus den hierbei entstehenden Körpern lässt sich nur in ganz geringer Menge Indigo erhalten, daher wurde dies Verfahren bald aufgegeben.

Bromirung im Bromdampf.

Bringt man trockenes, fein vertheiltes Acetylamidoacetophenon auf ein Uhrglas und stellt dies zugleich mit einer Schale, welche Brom enthält, in ein geschlossenes

Gefäss, so färbt sich die Acetylverbindung roth, erwärmt sich und zerfliesst endlich, während sich gleichzeitig Ströme von Bromwasserstoff entwickeln. Nun wird das Uhrglas in einen mit Aetzkalk versehenen Exsiccator gestellt; die Masse wird wieder fest und kann nun zum Zwecke, das überschüssige, mechanisch anhaftende Brom zu entfernen, zerrieben werden; den letzten Rest entfernt man durch Uebergiessen mit schwefliger Säure. Es resultirt ein gelber Körper, welcher sich in warmen, verdünnten Alkalien mit gelbrother Farbe löst. Kühlt man die Lösung ab und schüttelt sie mit Luft, so scheidet sich Bromindigo aus. Setzt man vor dem Abkühlen Salzsäure im Ueberschuss zu, so erhält man nicht Indigo, sondern Indirubin.

Dibromacetylorthoamidoacetobromphenon.

Es war mir nicht möglich, die oben beschriebenen Reactionen näher zu untersuchen und analytisch zu verfolgen, da ich meine chemischen Studien wegen der Erfüllung meiner militärischen Dienstpflicht abbrechen musste. Herr Professor Baeyer hat inzwischen weitere Versuche über die Einwirkung von Brom auf das Acetylamidoacetophenon ausführen lassen; aus einer gütigen Privatmittheilung desselben theile ich mit seiner Erlaubniss Einiges mit:

Nur dann gelangt man bei der Bromirung im Bromdampf zu einheitlichen Produkten, wenn man zu der flüssig gewordenen Masse (siehe oben) Jod in Brom gelöst in geringer Menge zusetzt. Nach vollendeter Einwirkung des Brom, die etwa fünf Tage dauert, bringt man die Masse in eine Reibschale und übergiesst sie mit schwefliger Säure. Unter mehrfacher Erneuerung der Säure reibt man so lange, bis die Masse fest, körnig und schwach gelblich geworden ist. Dann filtrirt man, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Man erhält so aus 10 gr Acetylamidoacetophenon 23 gr des

Bromids, was genau der Theorie entspricht. Die Analyse ergibt, dass der entstandene Körper ein dreifach gebromtes Acetylamidoacetophenon ist. Da bei seiner Oxydation vermittelst Permanganat in alkalischer Lösung Monobromisatin gebildet wird, so kommt ihm die Formel zu:

$$C_6 H_3 Br \begin{cases} CO\ CHBr^2 \\ NH\ (C^2H^3O) \end{cases}$$

Die Eigenschaften der Substanz sind folgende: Sie ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; beim Erhitzen bräunt sich die Substanz bei 180° und schmilzt langsam gegen 185°, wobei sie sich schwärzt und sich unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung und Aufblähen zersetzt. Bringt man die Substanz mit verdünnten Alkalien zusammen und kocht, so löst sie sich unter Braunfärbung auf; kühlt man dann ab und schüttelt mit Luft, so scheidet sich in Chloroform unlöslicher Bromindigo in feinen Nadeln ab. Filtrirt man, versetzt mit Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, so lässt sich nach dem Verdunsten desselben Isatin nachweisen. Es findet also hier eine Oxydation der Substanz statt, und, wie durch folgende Reaction nachgewiesen wird, auch eine Reduction zu Indoxyl. Versetzt man die braune alkalische Lösung, ohne abzukühlen, mit Salzsäure, so fällt nur Indirubin aus; dies lässt sich dadurch erklären, dass beim Kochen mit Alkalien Indoxyl und Isatin entstehen; letzteres geht jedoch in isatinsaures Kali über, welches mit dem Indoxyl kein Indirubin bilden kann. Setzt man jedoch Salzsäure hinzu, so entsteht Isatin, welches mit dem Idoxyl Indirubin bildet. Bei Abwesenheit von Salzsäure oxydirt sich blos das Indoxyl zu Indigo, während das Isatin in Lösung bleibt.

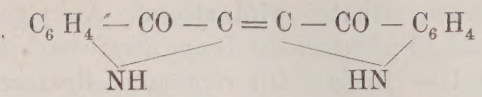
Kocht man Dibromacetylamidoacetobromphenon mit Salzsäure, so entsteht Dichloracetylamidoaceto-

bromphenon. Hierbei wird also die Acetylgruppe abgespalten, und gleichzeitig das Brom der Seitenkette durch Chlor ersetzt! — Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entfernt nur die Acetylgruppe, es bildet sich Dibromamidoacetobromphenon.

Die Hoffnung, die Synthese des Indigo aus Amidoacetophenon würde dazu dienen, die Constitution des Farbstoffes vollständig aufzuklären, ist nicht in Erfüllung gegangen. Herr Professor Baeyer beabsichtigte, in die NH_2-Gruppe des Amidoacetophenons die Aethylgruppe einzuführen und aus dem so erhaltenen Körper der obigen Synthese gemäss einen Aethylindigo darzustellen. Gelang dies, und unterschied sich das Aethylderivat nicht wesentlich von dem Indigo selbst, so musste das Wasserstoffatom der Seitenkette des Indigo am Stickstoff befestigt sein.

Vorläufige Versuche, die ich in dieser Richtung ausführte, lieferten nicht das gewünschte Resultat. Herr Professor Baeyer stellte dann eine umfassendere Untersuchung an. Durch Einwirkung von Bromaethyl auf Amidoacetophenon gelangte er zu einem aethylirten Derivat, welches noch mit unveränderter Substanz vermischt war. Da nur der aethylirte Körper durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin übergeführt werden kann, so war hiermit ein Weg zur Reinigung gegeben. Durch Zinnchlorür wurde das Nitrosamin reduzirt und reines Aethylamidoacetophenon gewonnen. Aethylindigo konnte aber nicht daraus dargestellt worden. — Inzwischen ist Herrn Professor Baeyer die Herstellung dieses Körpers und damit die vollständige Aufklärung der Constitution des Indigo und der Beweis seiner Formel:

*



auf andere Weise gelungen.[1])

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass einige Zeit,[2]) nachdem die Indigosynthese aus Orthoamidoacetophenon bekannt gegeben war, Gevekoth[3]) im Laboratorium von E. Fischer in Erlangen Indigo aus Orthonitroacetophenon bildete, indem er dies in der Seitenkette bromirte und dann mit Schwefelammonium reduzirte. Offenbar findet hier ein ganz ähnlicher Vorgang statt, wie bei der Ueberführung des Amidoacetophenons in Indigo.

1) Ber. d. chem. Ges. XVI, 2188.
2) D. P. 21592, v. 12. August 1882; Ber. XVI, 878.
3) Annalen: 221, 330; D. P. 23785, 13. Januar 1883. Ber. XVI, 2540.